

## MicroPatent® Family Lookup

WO 98/58997

Stage 1 Patent Family - "Complex"				Priorities and Applications			
CC	Document Number	KD	Publication Date	CC	Application or Priority Number	KD	Application or Priority Date
<input type="checkbox"/>	AT 305951	T	20051015	AT	98933691	T	19980623
				FR	9708171	A	19970624
				FR	9801319	W	19980623
<input type="checkbox"/>	AU 746842	B2	20020502	AU	8342698	A	19980623
				FR	9708171	A	19970624
				FR	9801319	W	19980623
<input type="checkbox"/>	AU 8342698	A	19990104	AU	8342698	D	19980623
				FR	9708171	A	19970624
				FR	9801319	W	19980623
<input type="checkbox"/>	CA 2294116	A1	19981230	CA	2294116	A	19980623
				FR	9708171	A	19970624
				FR	9801319	W	19980623
<input type="checkbox"/>	DE 69831806	D1	20060216	DE	69831806	A	19980623
				FR	9708171	A	19970624
				FR	9801319	W	19980623
<input type="checkbox"/>	EP 0991712	A1	20000412	EP	98933691	A	19980623
				FR	9708171	A	19970624
				FR	9801319	W	19980623
<input type="checkbox"/>	EP 0991712	B1	20051005	EP	98933691	A	19980623
				FR	9708171	A	19970624
				FR	9801319	W	19980623
<input type="checkbox"/>	FR 2764894	A1	19981224	FR	9708171	A	19970624
<input type="checkbox"/>	FR 2764894	B1	19990924	FR	9708171	A	19970624
<input type="checkbox"/>	JP 2000513047	T	20001003	JP	50390999	T	19980623
				FR	9708171	A	19970624
				FR	9801319	W	19980623
<input type="checkbox"/>	US 2001034402	A1	20011025	US	44667600	A	20000324
				FR	9708171	A	19970624
				FR	9801319	W	19980623

<input type="checkbox"/> US 2002143082 A1 20021003	US 10383702 A 20020325 FR 9708171 A 19970624 US 44667600 A 20000324
<input type="checkbox"/> US 2004077767 A1 20040422	US 67822303 A 20031006 FR 9708171 A 19970624 US 10383702 A 20020325 US 44667600 A 20000324
<input type="checkbox"/> US 6391944 B2 20020521	US 44667600 A 20000324 FR 9708171 A 19970624 FR 9801319 W 19980623
<input checked="" type="checkbox"/> WO 9858997 A1 19981230	FR 9801319 W 19980623 FR 9708171 A 19970624
<p>15 Publications found.</p> <p>Information on the left side of the table relates to publication number, kind, and date; information on the right covers the corresponding application <u>and</u> priority data for each publication.</p> <p>Legend: CC=Country Code KD=Kind (Publication kind can differ from application/priority kind.)</p>	



Copyright © 2004, MicroPatent, LLC. The contents of this page are the property of MicroPatent, LLC including without limitation all text, html, asp, javascript and xml. All rights herein are reserved to the owner and this page cannot be reproduced without the express permission of the owner.



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :</b> <b>C08K 9/06, C08L 83/07</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 98/58997</b> <b>(43) Date de publication internationale:</b> 30 décembre 1998 (30.12.98)
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR98/01319 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 23 juin 1998 (23.06.98) <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 97/08171 24 juin 1997 (24.06.97) FR <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie (FR). <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> CANPONT, Dominique [FR/FR]; 99, rue de la République, F-69600 Oullins (FR). PLANTIER, André [FR/FR]; F-38370 Saint-Prim (FR). POUCHOLON, Alain [FR/FR]; 2, rue Georges Courteline, F-69330 Meyzieu (FR). <b>(74) Mandataire:</b> ROPITAL-BONVARLET, Claude; Cabinet Beau de Loménie, 51, avenue Jean Jaurès, F-69301 Lyon Cedex 07 (FR).		<b>(81) Etats désignés:</b> AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
<b>(54) Title:</b> METHOD FOR PREPARING A SILICA SUSPENSION IN A VULCANISABLE SILICON MATRIX TO FORM ELASTOMERS		
<b>(54) Titre:</b> PROCEDE DE PREPARATION D'UNE SUSPENSION DE SILICE DANS UNE MATRICE SILICONE VULCANISABLE POUR FORMER DES ELASTOMERES		
<b>(57) Abstract</b> <p>The invention concerns the preparation of a silica suspension in a silicon fluid, said suspension being used to produce silicon vulcanisable by polyaddition (RTV elastomers). The problem which the invention aims to solve is that of finding a technical compromise between the rheological and mechanical properties of the final RTV. The invention solves the problem by providing a method for preparing a silica suspension treated with hexamethyldisilazane (HMDZ) in a silicon fluid with siloxyl Si-Vinyl function, characterised in that it consists essentially in introducing HMDZ in the preparation medium, before and/or substantially while bringing at least part of the silicon fluid prepared with at least part of the particulate filler used, said introduction being carried out once or several times for a HMDZ fraction corresponding to a proportion not more than 8 % by dry weight with respect to the total silica charge and after bringing together the POS and the filler.</p>		
<b>(57) Abrégé</b> <p>L'invention concerne la préparation d'une suspension de silice dans une huile silicone, cette suspension étant utilisable pour produire des silicones vulcanisables par polyaddition (élastomères RTV). La problématique à la base de l'invention est la recherche d'un compromis technique entre la rhéologie et les propriétés mécaniques des RTV finaux. L'invention apporte remède à cela en fournissant un procédé de préparation d'une suspension de silice traitée à l'aide d'hexaméthylidisilazane (HMDZ) dans une huile silicone à motif siloxyle Si-Vinyle, caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à introduire l'HMDZ dans le milieu de préparation, d'une part, avant et/ou sensiblement simultanément à la mise en présence d'au moins une partie de l'huile silicone mise en oeuvre avec au moins une partie de la charge particulaire utilisée, cette introduction d'HMDZ s'opérant en une ou plusieurs fois pour une fraction d'HMDZ correspondant à une proportion inférieure ou égale à 8 % en poids sec par rapport à la charge totale de silice, et d'autre part, après cette mise en présence POS/charge.</p>		

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce			TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun			PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

PROCEDE DE PREPARATION D'UNE SUSPENSION DE SILICE DANS UNE MATRICE SILICONE  
VULCANISABLE POUR FORMER DES ELASTOMERES

5                   **DOMAINE TECHNIQUE :**

Le domaine de l'invention est celui des élastomères silicones obtenables par polyaddition et dont les principaux composants sont des polymères silicones et des charges.

- 10                   Plus précisément, la présente invention est relative à la préparation d'un produit intermédiaire utile pour l'obtention de ces élastomères silicones et constituée par une suspension de charge renforçante dans un polyorganosiloxane porteur de fonctions Si-alcényle - de préférence Si-Vi susceptibles de réagir par polyaddition avec les fonctions réticulantes SiH d'un autre POS.

15

**ART ANTERIEUR :**

On distingue des charges renforçantes et non renforçantes dans les caoutchoucs silicones.

- 20   Les charges renforçantes les plus couramment utilisées sont de préférence des silices pyrogénées ayant une surface BET  $> 50 \text{ m}^2/\text{g}$ . Elles doivent leur effet de renforcement d'une part à leur morphologie et d'autre part aux liaisons hydrogènes qui se forment entre les groupes silanols sur la surface des silices (3-4,5 groupes SiOH / $\text{mm}^2$ ) et les chaines polyorganosiloxanes (POS). Ces interactions entre la charge et le polymère
- 25   augmentent la viscosité et modifient le comportement du polymère au voisinage de la surface solide des charges. Par ailleurs, les liaisons entre polymères et charges améliorent les propriétés mécaniques mais peuvent également provoquer un durcissement prématuré préjudiciable (« structuration ») des compositions précurseurs des élastomères.
- 30   Les charges non renforçantes ont une interaction extrêmement faible avec le polymère silicone. Il s'agit par exemple de la craie, de la poudre de quartz, de la terre de diatomées, du mica, du kaolin, des alumines ou des oxydes de fer. Leur effet est souvent d'augmenter la viscosité des précurseurs non vulcanisés des élastomères, ainsi que la dureté shore et le module d'élasticité de ces derniers.

Les élastomères silicones peuvent également contenir, entre autres, des catalyseurs, des inhibiteurs, des réticulants, des pigments, des agents antiadhésifs, des plastifiants et des promoteurs d'adhérence.

5 Ces élastomères vulcanisables par polyaddition et dénommés également élastomères RTV, sont façonnés avant vulcanisation par coulée, extrusion, calandrage ou moulage par compression, par injection ou par transfert.

10 Les compositions silicones vulcanisables en élastomères, par polyaddition à température ambiante ou à des températures plus élevées (< généralement à 200° C), sont classiquement conditionnées sous forme de systèmes bicomposants, c'est-à-dire comprenant deux parties emballées séparément et devant être mélangées au moment de l'emploi.

Dans les systèmes bi-composants, l'un des composants comprend le catalyseur de la réaction de polyaddition. Ce catalyseur est de préférence de nature platinique. Il peut s'agir par exemple d'un complexe du platine tel que celui préparé à partir de l'acide chloroplatinique et de divinyl-1,3-tétraméthyle-1-1-3-3-disiloxane, selon le brevet US  
15 P 3 814 730 (catalyseur de Karstedt). D'autres complexes du platine sont décrits dans les brevets US P 3 159 601, 3 159 662 et 3 220 972.

20 Ce composant comportant le catalyseur peut comprendre également l'un seulement des POS de type I à fonctions de réticulation Si-alcényle, de préférence Si-Vinyle, ou seulement des POS de type II à fonction de réticulation SiH.

Généralement, les POS de type I et les POS de type II comprennent au moins deux groupements Si-Vi et SiH respectivement par molécule, de préférence en  $\alpha,\omega$  ; au moins l'un des deux devant comprendre au moins trois fonctions de réticulation par molécule.

25 Ces compositions comprennent de façon connue des POS de type I et II, un catalyseur platinique de réticulation par polyaddition et un inhibiteur du platine permettant aux compositions de ne vulcaniser qu'une fois sorties de l'emballage et mélangées, éventuellement après avoir été chauffées légèrement.

Comme exemples d'inhibiteurs on peut citer :

- 30
- les polyorganosiloxanes, avantageusement cycliques, substitués par au moins un alcényle, le tétraméthylvinyltétrasiloxane étant particulièrement préféré,
  - la pyridine,
  - les phosphines et les phosphites organiques,

35

  - les amides insaturés,
  - les maléates alkylés,

- et les alcools acétyléniques, (Cf. FR-B-1 528 464 et FR-A-2 372 874).

De telles compositions peuvent aussi être présentées sous forme de systèmes monocomposants qui ne vulcanisent qu'après avoir été chauffés.

5           La préparation de suspensions concentrées (empâtages) de silices renforçantes dans des huiles silicones vinyliées, destinées à produire des élastomères vulcanisables par réaction d'une molécule réticulante polyhydrogénée telle qu'un POS avec l'huile vinyliée (addition SiH/SiVi), est largement répandue dans le domaine des élastomères silicones.

10           Les charges particulières renforçantes les plus connues sont à base de silice, mais des substances telles que  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , le kaolin, par exemple, peuvent également être utilisées dans certains cas.

Ces charges renforçantes ont une surface spécifique BET d'au moins  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  jusqu'à généralement  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ . Ce sont des poudres ultrafines qui peuvent être dispersées  
15 dans des huiles silicones, de préférence SiVi. Cette dispersion pose des problèmes de mélange de la charge pulvérulente avec l'huile et l'on doit particulièrement veiller à obtenir une distribution uniforme des charges dans la suspension.

Une autre difficulté à surmonter est liée à la rhéologie des suspensions préparées. En effet, il est clair que l'introduction dans l'huile silicone d'une charge  
20 particulière pulvérulente de très faible granulométrie, induit nécessairement une augmentation notable de la viscosité. Or cette caractéristique, bien qu'elle accompagne l'obtention de bonnes propriétés mécaniques pour les élastomères silicones comprenant la suspension comme matière première, est préjudiciable à la manipulation et au façonnage de la suspension et des compositions silicones en  
25 contenant. Il est en effet plus commode de manipuler pour le moulage, l'extrusion ou le façonnage, des compositions fluides qui se prêtent aisément au pompage, à l'écoulement ou au mélange avec des additifs fonctionnels, entre autres.

La problématique ici considérée peut donc se résumer comme la recherche d'un compromis technique entre des spécifications, a priori antinomiques, pour les  
30 suspensions de charges particulières fines dans les huiles silicones, à savoir : fine distribution des particules dans la matrice silicone - homogénéisation de la dispersion - adaptation de la rhéologie de la suspension aux contraintes de manipulation (processabilité) - propriétés mécaniques des élastomères silicones RTV.

La demande de brevet français N° 2 320 324 s'inscrit dans cette  
35 problématique et décrit un procédé de distribution homogène dans des polyorganosiloxanes de charge active fortement dispersée de surface spécifique BET

d'au moins 50 m<sup>2</sup>/g, ce procédé étant caractérisé en ce que la charge est traitée durant l'incorporation, en présence d'eau, par un agent de modification ou agent de compatibilisation du type silazane, l'hexaméthylidisilazane étant particulièrement préféré. Les autres agents de compatibilisation cités sont le triméthylsilane, le triméthylchlorosilane, le triméthyléthoxysilane, les triorganosilyles mercaptans, les acylates de triorganosilyles ou les triorganosilyles amines. Selon ce procédé décrit dans cette demande antérieure on malaxe un polydiméthylsiloxane  $\alpha,\omega$ -triméthylsiloxyle avec de l'hexaméthylidisilazane (HMDZ) et avec de l'eau. Une fois ce mélange homogénéisé, on y incorpore de la silice particulaire et on malaxe jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. On procède ensuite à un chauffage à 130° C pour éliminer par dévolatilisation l'excès d'HMDZ et d'eau. On laisse refroidir et on constate après mesure de la viscosité de la suspension obtenue que celle-ci est relativement élevée, ce qui bien sûr confère de hautes propriétés mécaniques aux élastomères susceptibles d'être préparés à partir de cette suspension, mais qui s'avère rhébitoire sur le plan de la manipulation dans un contexte industriel. Ce traitement de comptabilisation de la silice avec l'huile silicone peut être qualifié de « précoce » puisque l'HMDZ est présent dès la mise en contact de la silice renforçante avec cette huile silicone.

Le traitement de compatibilisation est un moyen de retarder ou d'empêcher la réaction entre la surface d'une charge renforçante et un polymère de siloxane. Cette interaction provoque ce que l'on appelle une structuration et il en résulte une perte d'aptitude de ces mélanges à la transformation.

On connaît également des procédés de préparation de suspension de silice renforçante dans des huiles silicones, dans lesquelles le traitement de compatibilisation à l'aide d'hexaméthylidisilazane, intervient après l'incorporation de la silice dans l'huile silicone. Ce mode de traitement est ici qualifié de « tardif ». Il fournit des suspensions relativement fluides qui peuvent présenter une tendance à la structuration dans le temps. Dans certains cas, les suspensions formées peuvent présenter une certaine tendance à la thixotropie. Cela n'est pas sans avoir de conséquences indésirables lors de la transformation et de la manipulation de ces suspensions, notamment pour leur débullage. En tout état de cause, il a pu être constaté que, quelles que soient les qualités rhéologiques des suspensions obtenues par traitement tardif à l'HMDZ, les propriétés mécaniques finales des élastomères préparés à partir desdites suspensions, sont perfectibles (dureté, contrainte à la rupture, allongement à la rupture, résistance à la déchirure). En particulier, elles n'atteignent pas le niveau de celles constatées dans le cas de traitement précoce.



A titre d'illustration de ce type de traitement de compatibilisation, on peut mentionner la demande de brevet européen N° 0 462 032 qui décrit un procédé de préparation d'un empâtage utilisable notamment dans des compositions vulcanisables par réaction de polyaddition et permettant ainsi l'obtention d'élastomères silicones.

5 Selon ce procédé, on injecte en continu et simultanément, dans une extrudeuse double-vis, au moins en quatre endroits différents :

- au moins une huile POS SiVi ,
- de l'eau,
- de la silice,
- 10 - un polysilazane liquide dans les conditions normales de température et de pression (HMDZ).

La silice est injectée en aval de l'huile et de l'eau et en amont de l'HMDZ, sans toutefois qu'il y ait mélange, d'une part, entre l'HMDZ et l'eau et, d'autre part, entre l'HMDZ et la silice, avant l'introduction d'HMDZ.

15 Le brevet américain N° 4 785 047 divulgue un traitement mixte de comptabilisation, à la frontière entre les traitements précoces et tardifs évoqués ci-dessus. Ce brevet concerne plus précisément un procédé de préparation d'élastomères silicones transparents. Ce document décrit des compositions liquides pompables, formées par des suspensions de charge silicique traitée à l'HMDZ, dans des huiles  
20 silicones porteuses ou non de fonctions de réticulation par polyaddition (SiH/SiVi).

La problématique mise en avant dans ce brevet est différente de celle de l'art antérieur présenté ci-dessus. Il s'agit ici en effet plutôt d'obtenir des élastomères transparents et pour ce faire, d'essayer de contrecarrer l'effet nuisible sur la transparence de la charge silicique par un traitement très poussée par l'HMDZ.

25 Selon le procédé objet de ce brevet, on mélange tout d'abord une partie de l'huile silicone avec la totalité de l'eau et de la silice mais seulement avec une fraction de l'HMDZ représentant systématiquement plus de 15 % en poids sec par rapport à la silice, à savoir 34 % et 26 % dans les exemples.

Après homogénéisation de ce premier mélange, on incorpore et on mélange à celui-ci  
30 l'HMDZ restant.

On procède ensuite au traitement de dévolatilisation pendant 1 heure à 150° C et sous pression réduite.

On mélange enfin pendant 1 heure, à température ambiante, le restant de l'huile silicone PDMS et PDMS  $\alpha,\omega$ -diVi.

35 La suspension silicone vulcanisable et transparente obtenue présente une viscosité comprise entre 200 et 10 000 Pa.s. à 25° C.

Cette proposition technique peut éventuellement apporter une solution au problème de la transparence mais s'avère non satisfaisante en ce qui concerne la viscosité de la suspension et sa manipulation.

## 5                    **BREF EXPOSE DE L'INVENTION :**

Dans un tel contexte technique, l'un des objectifs essentiels de la présente invention est de fournir un procédé de préparation d'une suspension d'une charge particulaire traitée à l'aide d'un agent de compatibilisation, dans une huile silicone,  
10    cette suspension pouvant être utile comme matière première pour l'élaboration de compositions vulcanisables par polyaddition en élastomère RTV.

Ce procédé se doit de satisfaire au cahier des charges suivant :

- uniformisation et homogénéisation de la distribution de la charge dans l'huile silicone,
- 15    - optimisation de la dispersion
- suspension s'écoulant bien (sans seuil d'écoulement) et viscosité adaptée à la manipulation et à la transformation de la suspension,
- propriétés mécaniques des élastomères d'un niveau acceptable.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé de  
20    préparation d'une suspension charge renforçante/huile silicone pour élastomères RTV, qui soit simple à mettre en oeuvre, économique et applicable à l'échelle industrielle.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir un procédé d'obtention d'une composition silicone, vulcanisable par polyaddition pour former un élastomère RTV et comprenant comme élément constitutif la suspension telle  
25    qu'obtenue par le procédé visé ci-dessus.

Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par la présente invention qui concerne un procédé de préparation d'une suspension d'une charge particulaire, de préférence silicique, dans une matière formée par une huile silicone comprenant :

- des polyorganosiloxanes (POS) de type (I) porteurs des fonctions Si-alcényle - de préférence Si-Vinyle - aptes à réagir avec les fonctions réticulantes Si-H d'un POS de type II,
- 30    - éventuellement des POS de type (II) porteurs de fonctions de réticulation Si-H aptes à réagir avec les fonctions Si-alcényle des POS (I),
- 35    - et éventuellement des POS de type (III) différents des POS (I) et (II),

ladite suspension étant, notamment, utilisable pour produire des compositions silicones vulcanisables par polyaddition, ce procédé étant du genre de ceux dans lesquels la charge particulaire est traitée à l'aide d'un agent de compatibilisation (AC),

5 caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à introduire de l'agent de compatibilisation (AC), dans le milieu de préparation :

• d'une part, avant et/ou sensiblement simultanément à la mise en présence d'au moins une partie de l'huile silicone mise en oeuvre avec au moins une partie de la charge particulaire utilisée, cette introduction d'AC s'opérant en une ou  
10 plusieurs fois pour une fraction d'AC correspondant à une proportion inférieure ou égale à 8 %, de préférence à 5 % et, plus préférentiellement encore, à 3 % en poids sec par rapport à la charge totale particulaire ;

• et d'autre part, après cette mise en présence POS/charge.

Il est du mérite des inventeurs d'avoir mis en évidence, après de  
15 nombreuses recherches et expérimentations, qu'il convenait de manière tout à fait surprenante et inattendue d'incorporer l'agent de comptabilisation (par exemple l'HMDZ) avant et après le mélange de la charge renforçante de préférence, silicique avec l'huile silicone, (de préférence de type (I) SiVi), avec la condition selon laquelle, la fraction d'agent de comptabilisation AC introduite avant le mélange  
20 POS/charge, correspond à moins de 5 % en poids de la charge renforçante totale.

Ces modalités originales et avantageuses permettent d'obtenir des suspensions douées de qualités rhéologiques et d'un comportement viscoélastique appropriés. En effet, ces suspensions n'ont pas de seuil d'écoulement ou un très faible seuil qui n'est pas préjudiciable aux applications. Cela favorise considérablement leur  
25 mise en oeuvre.

En particulier, elles ont une fluidité stable dans le temps et adaptée aux opérations de manipulation et de transformation, telles que le pompage, l'acheminement, le mélange, le façonnage, le moulage, l'extrusion, etc.

L'un des intérêts majeurs de l'invention est que cet acquis sur le plan de la  
30 rhéologie, n'existe pas au détriment des propriétés mécaniques finales de l'élastomère réticulé. Le compromis technique est atteint.

Par ailleurs, la méthodologie retenue permet d'obtenir de bonnes dispersions homogènes de la charge particulaire dans l'huile. De plus, cette méthodologie ne complique pas significativement le procédé, qui reste simple à mettre  
35 en oeuvre et peu onéreux.

**EXPOSE DETAILLE DE L'INVENTION :**

Conformément à l'un de ces modes préférés de mise en oeuvre, le procédé selon l'invention consiste essentiellement

- 5                   \* à mélanger :
- 100 parties en poids d'huile silicone
  - 0 à 5 parties en poids d'eau
  - 20 à 80 parties en poids de charge particulière constituée par de la silice
- 10                  - 1 à 20 parties en poids d'agent de compatibilisation (AC), sélectionné parmi les silazanes, pris à eux seuls ou en mélange entre eux, de préférence parmi les disilazanes, l'hexaméthylidisilazane associé ou non au divinyltétraméthylidisilazane étant particulièrement préférés ;
- 15                  \* à laisser réagir, de préférence sous agitation,
- \* à chauffer le mélange obtenu, en choisissant un couple pression/température de telle sorte que se produise une dévolatilisation d'au moins une partie de l'eau et des éléments volatils ;
- 20                  \* à refroidir si nécessaire le mélange.

En d'autres termes, le procédé selon l'invention permet d'accéder à un contrôle de la viscosité de la suspension tout en maintenant à un niveau acceptable, - voire en améliorant - les propriétés mécaniques de l'élastomère final obtenu à partir de la suspension.

25                  Le mélange est réalisé à l'aide de dispositifs connus et appropriés. Il peut s'agir par exemple :

- de mélangeurs à bras
  - mélangeurs internes
  - mélangeurs planétaires
- 30                  - mélangeurs à pales en soc de charrue
- mélangeurs à double arbre co ou contra rotatif
  - mélangeurs extrudeurs continus
  - ou d'autres dispositifs discontinus ou continus.

35                  L'opération de mélange s'effectue à température et à pression normales et de préférence sous atmosphère inerte ( $N_2$ ). Il convient d'ailleurs que dans ces

conditions, l'huile silicone, l'eau mais également l'agent de comptabilisation se trouvent sous forme liquide pour faciliter le mélange.

La charge renforçante de préférence silicique représente de 10 à 50 % en poids de la suspension. En pratique, cette charge est de l'ordre de  $30 \pm 10$  %.

5           Avantageusement, la proportion d'agent de comptabilisation introduite dans un premier temps est au plus égale à 8 % de la charge renforçante (et par exemple comprise entre 1 et 3 % de la charge renforçante, de préférence entre 1 et 2 %). Par ailleurs, on peut indiquer que la quantité totale d'agent de comptabilisation AC est, de préférence, comprise entre 5 et 30 % de la charge silicique, de préférence  
10           entre 10 et 20 %.

Les proportions d'agent AC introduites avant et après le mélange charge/huile sont respectivement (5-25) de préférence (10 - 20 %).

          Pour définir plus précisément, sans toutefois que cela ne soit limitatif, le mode préféré de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, on peut indiquer que  
15           celui-ci comprend les étapes suivantes :

- on mélange - de préférence sous atmosphère de gaz inerte (e.g.  $N_2$ ) - tout ou partie de l'huile silicone, l'eau et tout ou partie de la charge silicique particulaire, avec une première fraction d'AC comprise entre 1 et 3 % en poids sec par rapport à la silice,
- 20           - on incorpore au mélange une deuxième fraction d'AC représentant entre 10 et 15 % en poids sec de la silice,
- éventuellement, on ajoute les restes d'huile silicone et de silice,
- on laisse réagir de préférence en poursuivant le mélange,
- on dévolatilise, de préférence sous atmosphère de gaz inerte (e.g.  $N_2$ ),
- 25           - on laisse éventuellement refroidir le mélange dévolatilisé
- et on complète éventuellement la suspension avec les restes d'huile silicone.

          Suivant un premier mode particulier de mise en pratique du procédé de  
30           l'invention, celui-ci comprend les étapes suivantes :

- 1 - on procède à l'homogénéisation d'un mélange comprenant l'huile silicone, l'eau et la première fraction d'AC - de préférence d'HMDZ,
- 2 - on ajoute progressivement la charge particulaire de préférence la silice, au mélange obtenu en 1,
- 35           - 3 - on poursuit le mélange,
- 4 - on incorpore progressivement au mélange obtenu en 3, la

deuxième fraction d'AC - de préférence l'HMDZ -

- 5 - on poursuit le mélange,

- 6 - on dévolatilise, de préférence par chauffage à une température  $\geq 100^{\circ}\text{C}$ .

5 Dans l'étape 1 de ce premier mode de mise en pratique, on a le choix entre les trois alternatives suivantes, parmi d'autres :

a) soit on met en oeuvre toute l'huile et toute la silice ainsi que la fraction de départ d'AC,

10 b) soit on met en oeuvre toute l'huile, une partie de la silice et la fraction de départ d'AC,

c) soit on met en oeuvre toute la silice, une partie de l'huile et la fraction de départ d'AC.

Selon un deuxième mode particulier de mise en pratique du procédé de l'invention, ce dernier comprend les étapes suivantes

15 - 1' - on procède à l'homogénéisation de l'huile silicone et de l'eau

- 2' - on incorpore progressivement dans le mélange obtenu en 1, la charge particulaire - de préférence la silice - et simultanément la première fraction d'AC - de préférence l'HMDZ ;

- 3 - on poursuit le mélange,

20 - 4 - on incorpore progressivement au mélange obtenu en 3, la deuxième fraction d'AC - de préférence d'HMDZ -

- 5 - on poursuit le mélange,

- 6 - on dévolatilise, de préférence par chauffage à une température  $\geq 100^{\circ}\text{C}$ .

25 La caractéristique de ce deuxième mode est liée au fait que l'on procède à une co-addition de la charge renforçante particulaire et de son agent de comptabilisation. On peut donc imaginer réaliser un pré-mélange de ces deux constituants ou alternativement une introduction concomitante de ceux-ci. L'incorporation progressive de l'étape 2' peut être effectuée de manière continue ou  
30 fractionnée.

Selon une variante de ce deuxième mode de mise en pratique,

- 1'' - on charge l'huile silicone,

- 2'' - on incorpore progressivement et simultanément dans l'huile, la charge particulaire - de préférence la silice - la première fraction d'AC

35 - de préférence l'HMDZ - et l'eau

- 3 - on poursuit le mélange,

- 4 - on incorpore progressivement au mélange obtenu en 3, la deuxième fraction d'AC - de préférence d'HMDZ -
- 5 - on poursuit le mélange,
- 6 - on dévolatilise, de préférence par chauffage à une température  $\geq 100^{\circ}\text{C}$ .

5

Suivant une disposition avantageuse de l'invention correspondant au cas dans lequel la charge renforçante est de la silice et l'agent AC de l'HMDZ, on met en oeuvre une quantité d'HMDZ suffisante pour que le taux de surface de la silice en motif  $\text{Si}(\text{Me})_3$  soit  $\geq$  à 1 motif  $\text{Si}(\text{Me})_3$  par  $\text{mm}^2$  et de préférence compris entre 1 et 2 motifs  $\text{Si}(\text{Me})_3$  par  $\text{mm}^2$ .

10

Suivant un troisième mode de mise en oeuvre de l'invention, le procédé qu'elle concerne est caractérisé :

15

- en ce que la première fraction d'AC est remplacée en tout ou partie par au moins un auxiliaire de mise en oeuvre, choisi parmi les molécules et les associations de molécules :

20

- capables d'interagir avec la charge particulaire en particulier avec le silicium dans le cas où il s'agit d'une charge siliceuse au détriment des liaisons hydrogène que cette charge particulaire entretient notamment entre ses propres atomes et/ou avec ceux de l'huile silicone,
- et aptes à être éliminées du milieu de préparation par dévolatilisation ;

25

■ et en ce que l'on fait en sorte que cet auxiliaire de mise en oeuvre soit en présence d'eau dans le milieu de préparation.

Conformément à ce troisième mode de mise en oeuvre, il est préférable que l'auxiliaire de mise en oeuvre soit aisément éliminable du milieu de préparation. A cette fin, il est intéressant qu'il se prête bien à une élimination par dévolatilisation, par exemple par chauffage sous vide ou sous courant gazeux. Dans ces conditions, il est clair que les molécules de bas poids moléculaire seront préférées, à titre d'auxiliaire de mise en oeuvre.

30

Avantageusement, on choisit l'auxiliaire de mise en oeuvre dans le groupe comprenant :

35

- les silazanes, l'HMDZ étant préféré ;
- les siloxanes hydroxylés di ou de préférence monofonctionnels ;
- les amines, de préférence l'ammoniaque et/ou les alkylamines, la diéthylamine étant particulièrement préférée ;

- les acides organiques, les acides formique et/ou acétique étant préférés ;
- et leurs mélanges.

Comme indiqué ci-dessus, les produits plus particulièrement sélectionnés à titre d'auxiliaire de mise en oeuvre sont ceux dotés d'un faible poids moléculaire. Ceci se vérifie notamment pour les amines et les acides organiques sus-mentionnés.

S'agissant des produits mis en oeuvre dans le procédé selon l'invention, on peut indiquer que pour l'huile silicone on choisira, de préférence, des polydiorganosiloxanes linéaires ou cycliques mais plutôt linéaires.

Pour ce qui concerne les POS (I), il s'agira d'huile polydiorganosiloxane porteur de Si-alcényle en particulier de Si-vinyle dans et/ou aux extrémités de la chaîne. En pratique, on peut citer par exemple le polydialkyle (méthyle) siloxane,  $\alpha,\omega$ -divinylé. De préférence, le POS (I) utilisé pour la préparation de la suspension est un POS (I) vinylé porteur d'au moins deux motifs SiVi par molécule, de préférence au moins trois par molécule, quand le POS (II) ne comporte que deux motifs SiH par molécule.

Le POS (II) est quant à lui choisi parmi les polyorganohydrogénosiloxanes comprenant au moins deux motifs SiH par molécule, de préférence au moins trois quand le POS (I) ne comprend que deux SiVi par molécule. En pratique, on citera par exemple le polyalkyl(méthyl)hydrogénosiloxane ou bien encore des POS hydrogénés ramifiés comportant des motifs tri ou tétrafonctionnels et des motifs porteurs de SiH.

Le POS (III) peut être un polydiorganosiloxane, tel qu'un polyalkyl de préférence polydiméthylsiloxane à extrémités triméthylsilyles.

Les huiles silicones (I, II, III) préférées comprennent essentiellement des motifs  $R_2SiO$ , les symboles R, identiques ou différents, représentant des groupements (cyclo)alkyles en  $C_1-C_4$  éventuellement halogénés, des groupements aryles éventuellement substitués ou halogénés.

A titre de groupements :

- alkyle : on peut citer notamment les groupements méthyles, éthyles propyles et butyles,
- alkyle halogéné : on peut citer le 3-3-trifluoropropyle,
- cyclo alkyle : on peut citer le cyclo-hexyle
- aryle : on peut citer le groupement phényle.

De préférence, au moins 85 % des groupements R représentent des groupements méthyles.



La silice utilisée dans le procédé selon la présente invention est une silice de renforcement dont la surface spécifique est comprise de préférence entre 50 et 400 m<sup>2</sup>/g. Ces silices peuvent être des silices de précipitation, mais on emploie plus généralement des silices de combustion. Le fait que la silice soit préférée n'exclut pas le recours à d'autres types de charge renforçante connue.

AC est de préférence un silazane et plus préférentiellement encore un disilazane. Il s'agit d'un produit liquide dans les conditions normales de température et de pression (23° C - 760 mmHg).

La viscosité de la suspension est l'un des paramètres déterminant qui régit le procédé selon l'invention. Ainsi, conformément à une disposition avantageuse de ce dernier :

- on met en oeuvre une huile silicone alcénylée - de préférence vinylée - comprenant au moins deux groupements Si-alcényle par molécule de préférence situés chacun à une extrémité de la chaîne et de viscosité dynamique à 25° C, inférieure ou égale à 250 Pa.s, de préférence à 100 Pa.s et plus préférentiellement encore à 10 Pa.s,

- on choisit une silice de surface spécifique BET comprise entre 50 et 400 m<sup>2</sup>/g et des conditions de mélange telles que la viscosité dynamique, à 25° C, de la suspension soit inférieure ou égale à 300 Pa.s, de préférence à 250 Pa.s et plus préférentiellement encore à 200 Pa.s.

#### APPLICATION INDUSTRIELLE :

La vocation de la suspension charge renforçante/huile silicone préparée conformément à l'invention est d'être utilisée dans l'obtention de compositions silicones liquides ou pâteuses, vulcanisables par polyaddition de préférence, en élastomère silicone RTV dans l'atmosphère ambiante à température normale ou à température plus élevée.

C'est ainsi que selon un autre de ces aspects, la présente invention concerne un procédé d'obtention d'une composition silicone vulcanisable par polyaddition, caractérisé en ce qu'il consiste à mélanger les produits suivants :

- A - suspension telle que préparée selon le procédé tel que défini supra,
- B - un ou plusieurs POS (I) tel que défini supra,
- C - un ou plusieurs POS (II) tel que défini supra,
- D - éventuellement un ou plusieurs POS (III), tel que défini supra,

utile(s) comme diluant(s)

- E - un système catalytique comprenant un catalyseur, de préférence de nature platinique, et éventuellement un inhibiteur ou ralentisseur.

Selon une première variante de ce procédé :

5           - on produit la composition, sous forme de système bi-composants  $C_1$  et  $C_2$  destinés à mettre mis en contact l'un à l'autre pour produire un élastomère réticulé par polyaddition entre les POS (I) et (II),

          - et on fait en sorte que l'une seulement des parties  $C_1$  ou  $C_2$  contienne du catalyseur D et éventuellement l'un ou l'autre des POS (I) et (II).

10           Suivant une deuxième variante de ce procédé de préparation de compositions liquides, vulcanisables, on réalise un système monocomposant destiné à réticuler à l'air ambiant et/ou sous l'effet de la température.

          Ces compositions vulcanisables précurseurs d'élastomères, peuvent également comprendre un ou plusieurs additifs fonctionnels F, tels que par exemple  
15           une charge non renforçante formée par de la craie, de la poudre de quartz, de la terre de diatomées, du mica, du kaolin, des alumines ou des oxydes de Fer. Ces éventuels additifs F peuvent être également constitués par des pigments, des agents antiadhésifs, des plastifiants ou des modificateurs de rhéologie, des stabilisant ou des promoteurs d'adhérence.

20           Les exemples qui suivent illustrent :

          ➤ la préparation des suspensions de charge renforçante dans des huiles silicones conformément à l'invention,

          ➤ l'application de ces suspensions comme matière première pour l'obtention de compositions bi-composantes et vulcanisables en  
25           élastomères silicones RTV

          ➤ ainsi que l'évaluation des propriétés viscoélastiques des suspensions et des propriétés mécaniques des élastomères réticulés obtenus à partir desdites suspensions.

          Deux modes de mise en oeuvre du procédé de l'invention sont donnés dans les  
30           exemples. Ces derniers comprennent également des exemples comparatifs de préparation de suspensions conformément à l'art antérieur selon des modes de traitement de compatibilisation de type « tardif » et de type « précoce ».

**EXEMPLES****EXEMPLE COMPARATIF 1 : TRAITEMENT TARDIF**

Dans un mélangeur à bras de 1,5 l on introduit 750 g d'huile PolyDiMéthylSiloxane (PDMS)  $\alpha,\omega$  divinylée de viscosité 0,6 Pa.s et 21 g d'eau. Après homogénéisation on rajoute par portions en 70 min, 321 g d'une silice de combustion caractérisée par sa surface spécifique de 300m<sup>2</sup>/g. Après 120 min de mélangeage on rajoute en 90 min 66 g d'hexaméthylsilazane. 60 min plus tard commence une phase de chauffage au cours de laquelle le mélange est placé sous courant d'azote (250L/h) quand la température atteint 80°C ; le chauffage continue jusqu'à atteindre environ 155°, température palier qui est maintenue pendant 2 h. Après refroidissement on rajoute 43 g de l'huile vinylée et on homogénéise la suspension.

Partant de cette suspension on formule une partie A et une partie B.

La partie A contient :

90,6 g de la suspension.

15 1,58 g de l'huile PDMS  $\alpha,\omega$  divinylée décrite

5,48 g d'une huile PDMS  $\alpha,\omega$  dihydrogéné qui titre 1,9 meq SiH par gramme d'huile,

2,35 g d'une huile PDMS polyhydrogéné de viscosité 30 mPa.s, qui titre 1,6 meq SiH par gramme d'huile.

La partie B contient :

20 11 g de la suspension

29 g de l'huile PDMS  $\alpha,\omega$  divinylée décrite ci-dessus,

9,77 g d'une huile PDMS  $\alpha,\omega$  divinylée qui titre 0,05 meq Vi par gramme d'huile.

70  $\mu$ L d'un catalyseur de Karstedt dosé à 12 % de platine

90  $\mu$ L de divinyltétraméthylsiloxane

25 140  $\mu$ L de tétravinyltétraméthylcyclotérasiloxane.

Les parties A et B sont mélangées dans le rapport de 100 à 10 et après débullage on prépare des plaques de 2 mm d'épaisseur d'élastomères. Ces moulages sont vulcanisés en étuve ventilée pendant 1 heure à 150° C. Les éprouvettes nécessaires à la mesure des propriétés mécaniques sont découpées dans ces plaques d'élastomère vulcanisé.

30 **EXEMPLE 2 : TRAITEMENT PRECOCE**

L'exemple précédent est reproduit à ceci près qu'on commence par charger les 750 g d'huile PDMS  $\alpha,\omega$  divinylée, les 21 g d'eau et les 66 g d'hexaméthylsilazane. Après 10 min d'agitation, la silice est incorporée par portions en 30 min ; le malaxage est poursuivi pendant encore 120 min avant de démarrer la phase de chauffage qui est la même que précédemment.

La suspension est formulée comme dans l'exemple 1.

### Propriétés comparatives des suspensions et des élastomères vulcanisés selon les exemples 1 et 2

On mesure la viscosité des suspensions au moyen d'un rhéomètre dynamique équipé dans une géométrie cone-plan. On prend la viscosité complexe à 1Hz sous 1Pa comme représentative du comportement viscoélastique des suspensions.

Les propriétés mécaniques sont mesurées selon les normes en vigueur :

- DIN 53505 pour la mesure de dureté,
- AFNOR T46002 pour les mesures de rupture.

	viscosité dynamique Pa.s	dureté Shore A pts	contrainte rupture MPa	allongement rupture %
exemple 1	13	38	6,1	390
exemple 2	3000	35	6,9	560

Dans le cas de l'exemple 1, la viscosité est basse mais les propriétés en rupture de l'élastomère sont modestes. S'agissant de l'exemple 2, on affiche de meilleures propriétés en rupture, mais au prix d'une viscosité importante.

### EXEMPLE 3 : TRAITEMENT EN DEUX TEMPS

Dans un mélangeur à bras de 100 L, on introduit 40 kg d'huile  $\alpha,\omega$  divinylée de viscosité 2Pa.s, 0,27 kg d'hexaméthylsilazane et 0,27 kg d'eau. Après homogénéisation, on rajoute par portions en 100 min 16,2 kg d'une silice de combustion caractérisée par sa surface spécifique de 200m<sup>2</sup>/g. Après 60 min de mélangeage on rajoute en 60 min 1,9 kg d'hexaméthylsilazane. 120 min plus tard commence une phase de chauffage au cours de laquelle le mélange est placé sous courant d'azote (30m<sup>3</sup>/h) ; le chauffage continue jusqu'à atteindre environ 140°, température palier qui est maintenue pendant 2 h. La suspension est alors laissée à refroidir.

Partant de cette suspension, on formule une partie A et une partie B.

La partie A contient :

427 g de la suspension.

10 g d'une huile PDMS polyvinylée de viscosité 0,4 Pa.s qui titre 0,11 méq Vi par gramme d'huile.

25 g d'huile à terminaisons triméthyle de viscosité 0,1 Pa.s.

26,5 g d'une huile PDMS  $\alpha,\omega$  dihydrogéné qui titre 1,9 meq SiH par gramme d'huile.

11,3 g d'une huile PDMS polyhydrogéné de viscosité 30 mPa.s qui titre 1,6 meq SiH par gramme d'huile.

La partie B contient :

180 g de la suspension

20 g de l'huile à terminaisons méthyle décrite

250  $\mu$ L d'un catalyseur de Karstedt dosé à 12 % de platine

- 5 1 mL de tétravinyltétraméthylcyclotérasiloxane.

Les parties A et B sont mélangées dans le rapport de 100 à 10 et après débullage on prépare les éprouvettes nécessaires à la mesure des propriétés mécaniques comme explicité aux exemples comparatifs 1 et 2.

10 **EXEMPLE 4 : TRAITEMENT EN DEUX TEMPS AVEC COADDITION DES REACTIFS**

L'exemple précédent est reproduit à ceci près qu'on charge tout d'abord les 40 kg d'huile PDMS  $\alpha,\omega$  divinylée et les 0,27 Kg d'eau. Après 10 min d'agitation, la silice est incorporée par portions en 120 min simultanément à 0,27 kg d'hexaméthylidisilazane que l'on répartit en fonction des portions de silice. A l'issue de cette phase de coaddition de la silice et de l'hexaméthylidisilazane le processus est poursuivi comme précédemment.

La suspension est formulée comme dans l'exemple 3.

**Propriétés des suspensions et des élastomères vulcanisés selon les exemples 3 et 4**

- 20 On mesure la viscosité des suspensions au moyen d'un rhéomètre dynamique équipé dans une géométrie cone-plan. On prend la viscosité complexe à 1 Hz sous 1 Pa et la contrainte seuil pour laquelle les modules élastiques et visqueux sont égaux comme représentatives du comportement viscoélastique des suspensions.

Les propriétés mécaniques sont mesurées selon les normes en vigueur.

	<b>viscosité dynamique Pa.s</b>	<b>contrainte seuil Pa</b>	<b>dureté Shore A pts</b>	<b>contrainte déchirure N/mm</b>
<b>exemple 3</b>	165	25	34	21
<b>exemple 4</b>	150	1	36	18

- 25 Les exemples 3 et 4 montrent que les élastomères préparés à partir des suspensions Huile/silice obtenues conformément à l'invention, ont une rhéologie à très faible seuil d'écoulement et de viscosité modérée. Ce comportement rhéologique très favorable s'accompagne d'une excellente résistance à la déchirure.

## EXEMPLE 5 : TRAITEMENT EN DEUX TEMPS PAR L'HEXAMETHYLDISILAZANE

Préparation de la suspension

Dans un mélangeur à bras de 7 L on introduit 2120 g d'un mélange d'huiles  $\alpha,\omega$  divinylées de viscosité 1,5 Pa.s, 12,6 g d'eau et 12,6 g d'hexaméthylidisilazane. Après  
 5 homogénéisation on rajoute par portions en 110 min 765 g d'une silice de combustion caractérisée par sa surface spécifique de 200 m<sup>2</sup>/g. On rajoute alors en 60 min 80 g d'hexaméthylidisilazane. 120 min plus tard commence une phase de chauffage au cours de laquelle le mélange est placé sous vide quand la température atteint 70° C ; le  
 10 chauffage continue jusqu'à atteindre environ 150° C, température palier qui est maintenue pendant 1 h. On refroidit alors sous courant d'azote ( $\approx$  250 L/h) et on vidange l'appareil.

Partant de cette suspension on formule une partie A et une partie B.

La partie A contient :

15 946,7 g de la suspension  
 42,7 g d'une huile  $\alpha,\omega$  dihydrogéné qui titre 1,9 meq SiH par gramme d'huile  
 10,7 g d'une huile polyhydrogéné qui titre 1,6 meq SiH par gramme d'huile

La partie B contient :

22 g de la suspension  
 20 20 g d'une huile  $\alpha,\omega$  divinylée qui titre 0,15 meq Vi par gramme d'huile  
 58 g d'une huile  $\alpha,\omega$  divinylée qui titre 0,05 meq Vi par gramme d'huile  
 140  $\mu$ L d'un catalyseur de Karstedt dosé à 10 % de platine  
 0,15 g de divinyltétraméthylidisiloxane  
 0,35 g de tétravinyltétraméthylcyclotérasiloxane.  
 25 Les parties A et B sont mélangées dans le rapport de 100 à 10 et après débullage on prépare les éprouvettes nécessaires à la mesure des propriétés mécaniques.

## EXEMPLE 6 : TRAITEMENT AVEC PREMIERE PHASE ACIDE

L'exemple précédent est reproduit à ceci près que les 12,6 g correspondant à la  
 30 première portion d'hexaméthylidisilazane sont remplacés par 3,6 g d'acide formique. Toutes les autres opérations sont conduites comme précédemment. La suspension est formulée comme dans l'exemple 5.

## EXEMPLE 7 : TRAITEMENT AVEC PREMIERE PHASE BASIQUE

35 L'exemple 5 est à nouveau reproduit à ceci près que les 12,6 g correspondant à la première portion d'hexaméthylidisilazane sont remplacés par 4,2 g d'ammoniaque

titrant 32 % d'ammoniac. Toutes les autres opérations sont conduites comme précédemment.

La suspension est formulée comme dans l'exemple 5.

5 EXEMPLE 8 : EVALUATION DES PROPRIETES COMPARATIVES DES SUSPENSIONS DES EXEMPLES 5 A 7

On mesure la viscosité des suspensions au moyen d'un rhéomètre dynamique équipé dans une géométrie cone-plan. On prend comme représentatives du comportement viscoélastique des suspensions :

- 10 - la viscosité complexe et ses composantes élastiques et visqueuses à 1 Hz sous 1 Pa  
- la contrainte seuil pour laquelle les modules élastiques et visqueux sont égaux.

Les propriétés mécaniques sont mesurées selon les normes en vigueur.

	Exemple 5	Exemple 6 Acide	Exemple 7 Base
Viscosité complexe	41	38	42
Taux d'élasticité	0,68	0,65	0,73
Seuil d'écoulement	< 1	< 1	< 1
Dureté Shore A	28	35	32
Allongement rupture	700	400	610
Résistance rupture	6,8	6,3	8,0
Résistance déchirure	29	21	23

- 15 On observe aisément que le comportement rhéologique des suspensions est dans les trois cas typique d'un produit s'écoulant bien et que ces suspensions permettent la réalisation d'élastomères à bonnes propriétés mécaniques.

**REVENDEICATIONS :**

1 - Procédé de préparation d'une suspension d'une charge particulaire, de préférence silicique, dans une matière formée par une huile silicone comprenant :

- des polyorganosiloxanes (POS) de type (I) porteurs des fonctions Si-alcényle - de préférence Si-Vinyle - aptes à réagir avec les fonctions réticulantes Si-H d'un POS de type II,
- éventuellement des POS de type (II) porteurs de fonctions de réticulation Si-H aptes à réagir avec les fonctions Si-alcényle des POS (I),
- et/ou éventuellement des POS de type (III) différents des POS (I) et (II),

ladite suspension étant, notamment, utilisable pour produire des compositions silicones vulcanisables par polyaddition,

ce procédé étant du genre de ceux dans lesquels la charge particulaire est traitée à l'aide d'un agent de compatibilisation (AC),

caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à introduire de l'agent de compatibilisation (AC), dans le milieu de préparation :

- d'une part, avant et/ou sensiblement simultanément à la mise en présence d'au moins une partie de l'huile silicone mise en oeuvre avec au moins une partie de la charge particulaire utilisée, cette introduction d'AC s'opérant en une ou plusieurs fois pour une fraction d'AC correspondant à une proportion inférieure ou égale à 8 % de préférence à 5 % et, plus préférentiellement encore, à 3 % en poids sec par rapport à la charge totale particulaire ;

- et d'autre part, après cette mise en présence POS/charge.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement :

\* à mélanger :

- 100 parties en poids d'huile silicone
- 0 à 5 parties en poids d'eau
- 20 à 80 parties en poids de charge particulaire constituée par de la silice
- 1 à 20 parties en poids d'agent de compatibilisation (AC), sélectionné parmi les silazanes, pris à eux seuls ou en mélange entre eux, de préférence parmi les disilazanes, l'hexaméthylidisilazane associé ou non au divinyltétraméthylidisilazane étant particulièrement préférés ;



- \* à laisser réagir, de préférence sous agitation,
- \* à chauffer le mélange obtenu, en choisissant un couple pression/température de telle sorte que se produise une dévolatilisation d'au moins une partie de l'eau et des éléments volatils ;
- \* à refroidir si nécessaire le mélange.

3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que :

- on mélange tout ou partie de l'huile silicone, l'eau et tout ou partie de la charge silicique particulaire, avec une première fraction d'AC comprise entre 1 et 3 % en poids sec par rapport à la silice,
- on incorpore au mélange une deuxième fraction d'AC représentant entre 10 et 15 % en poids sec de la silice,
- éventuellement, on ajoute les restes d'huile silicone et de silice,
- on laisse réagir de préférence en poursuivant le mélange,
- on dévolatilise,
- on laisse éventuellement refroidir le mélange dévolatilisé,
- et on complète éventuellement la suspension avec les restes d'huile silicone,

4 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que :

- 1 - on procède à l'homogénéisation d'un mélange comprenant l'huile silicone, l'eau et la première fraction d'AC - de préférence d'HMDZ
- 2 - on ajoute progressivement la charge particulaire de préférence la silice, au mélange obtenu en 1,
- 3 - on poursuit le mélange,
- 4 - on incorpore progressivement au mélange obtenu en 3, la deuxième fraction d'AC - de préférence d'HMDZ -
- 5 - on poursuit le mélange,
- 6 - on dévolatilise, de préférence par chauffage à une température  $\geq 100^{\circ}\text{C}$ .

5 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que

- 1' - on procède à l'homogénéisation de l'huile silicone et de l'eau
- 2' - on incorpore progressivement dans le mélange obtenu en 1, la charge particulaire - de préférence la silice - et simultanément la première fraction d'AC - de préférence l'HMDZ ;
- 3 - on poursuit le mélange,
- 4 - on incorpore progressivement au mélange obtenu en 3, la

deuxième fraction d'AC - de préférence d'HMDZ -

- 5 - on poursuit le mélange,

- 6 - on dévolatilise, de préférence par chauffage à une température  $\geq 100^{\circ}\text{C}$ .

5 6 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que :

- 1'' - on charge l'huile silicone,

- 2'' - on incorpore progressivement et simultanément dans l'huile, la charge particulaire - de préférence la silice - la première fraction d'AC - de préférence l'HMDZ - et l'eau

10 - 3 - on poursuit le mélange,

- 4 - on incorpore progressivement au mélange obtenu en 3, la deuxième fraction d'AC - de préférence d'HMDZ -

- 5 - on poursuit le mélange,

15 - 6 - on dévolatilise, de préférence par chauffage à une température  $\geq 100^{\circ}\text{C}$ .

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé

■ en ce que la première fraction d'AC est remplacée en tout ou partie par au moins un auxiliaire de mise en oeuvre,

choisi parmi les molécules et les associations de molécules :

20 - capables d'interagir avec la charge particulaire en particulier avec le silicium dans le cas où il s'agit d'une charge siliceuse au détriment des liaisons hydrogène que cette charge particulaire entretient notamment entre ses propres atomes et/ou avec ceux de l'huile silicone,

25 - et aptes à être éliminées du milieu de préparation par dévolatilisation ;

■ et en ce que l'on fait en sorte que cet auxiliaire de mise en oeuvre soit en présence d'eau dans le milieu de préparation.

30 8 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'on choisit l'auxiliaire de mise en oeuvre dans le groupe comprenant :

- les silazanes, l'HMDZ étant préféré ;

- les siloxanes hydroxylés di ou de préférence monofonctionnels ;

- les amines, de préférence l'ammoniaque et/ou les alkylamines, la diéthylamine étant particulièrement préférée ;

35 - les acides organiques, les acides formique et/ou acétique étant préférés ;

- et leurs mélanges.

9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre une huile silicone alcényle - de préférence vinylée - comprenant au moins deux groupements Si-alcényle par molécule, de préférence situés chacun à une extrémité de la chaîne, et de viscosité dynamique à 25° C, inférieure ou égale à 250 Pa.s, de préférence à 100 Pa.s et plus préférentiellement encore à 10 Pa.s,

et en ce que l'on choisit une silice de surface spécifique BET comprise entre 50 et 400 m<sup>2</sup>/g et des conditions de mélange telles que la viscosité dynamique à 25° C de la suspension soit inférieure ou égale à 300 Pa.s, de préférence à 250 Pa.s et plus préférentiellement encore à 200 Pa.s.

10 - Procédé d'obtention d'une composition silicone vulcanisable par polyaddition caractérisé en ce qu'il consiste à mélanger les produits suivants :

- A - suspension telle que préparée selon le procédé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 9 ;
- B - un ou plusieurs POS (I) tel que défini dans la revendication 1,
- C - un ou plusieurs POS (II) tel que défini dans la revendication 1,
- D - éventuellement un ou plusieurs POS (III), tel que défini dans la revendication 1 utile(s) comme diluant(s),
- E - un système catalytique comprenant un catalyseur, de préférence de nature platinique, et éventuellement un inhibiteur.

11 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé

- en ce que l'on produit la composition sous forme de système bi-composants C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> destinés à mettre mis en contact l'un à l'autre pour produire un élastomère réticulé par polyaddition entre les POS (I) et (II),

- et en ce que l'on fait en sorte que l'une seulement des parties C<sub>1</sub> ou C<sub>2</sub> contienne du catalyseur D et éventuellement l'un ou l'autre des POS (I) et (II).

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 6 C08K9/06 C08L83/07

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08L C08K C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 785 047 A (JENSEN JARY D) 15 November 1988 cited in the application see claims 1,2	1
A	EP 0 462 032 A (RHONE POULENC CHIMIE) 18 December 1991 cited in the application see claims 1,4-6	1
A	US 4 585 830 A (SWEET RANDALL P) 29 April 1986 see claim 1	1
A	EP 0 669 376 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 30 August 1995 see claim 1	1
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.**\* Special categories of cited documents :****"A"** document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance**"E"** earlier document but published on or after the international filing date**"L"** document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)**"O"** document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means**"P"** document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed**"T"** later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention**"X"** document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone**"Y"** document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.**"&"** document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 August 1998

Date of mailing of the international search report

20/08/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Niaounakis, M

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 320 324 A (BAYER AG) 4 March 1977 cited in the application see claims 1,2,4 -----	1

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4785047 A	15-11-1988	AU 602784 B AU 2018688 A CA 1315453 A DE 3888048 D DE 3888048 T EP 0305032 A JP 1043564 A JP 1911880 C JP 6033348 B	25-10-1990 02-02-1989 30-03-1993 07-04-1994 28-07-1994 01-03-1989 15-02-1989 09-03-1995 02-05-1994
EP 0462032 A	18-12-1991	FR 2663340 A AP 221 A AT 133188 T AU 7625691 A CA 2044199 A DE 69116443 D DE 69116443 T DK 462032 T ES 2082169 T GR 3019368 T JP 4226157 A JP 7037062 B US 5531923 A	20-12-1991 21-10-1992 15-02-1996 19-12-1991 14-12-1991 29-02-1996 22-08-1996 12-02-1996 16-03-1996 30-06-1996 14-08-1992 26-04-1995 02-07-1996
US 4585830 A	29-04-1986	JP 7094607 B JP 61266463 A	11-10-1995 26-11-1986
EP 0669376 A	30-08-1995	JP 7238228 A US 5504147 A	12-09-1995 02-04-1996
FR 2320324 A	04-03-1977	DE 2535334 A BE 844941 A GB 1526109 A JP 52021058 A US 4101499 A	17-02-1977 07-02-1977 27-09-1978 17-02-1977 18-07-1978

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 C08K9/06 C08L83/07

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08L C08K C08J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 785 047 A (JENSEN JARY D) 15 novembre 1988 cité dans la demande voir revendications 1,2 ---	1
A	EP 0 462 032 A (RHONE POULENC CHIMIE) 18 décembre 1991 cité dans la demande voir revendications 1,4-6 ---	1
A	US 4 585 830 A (SWEET RANDALL P) 29 avril 1986 voir revendication 1 ---	1
A	EP 0 669 376 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 30 août 1995 voir revendication 1 ---	1
-/--		

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

12 août 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

20/08/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Niaounakis, M

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 320 324 A (BAYER AG) 4 mars 1977 cité dans la demande voir revendications 1,2,4 -----	1



Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4785047 A	15-11-1988	AU 602784 B	25-10-1990
		AU 2018688 A	02-02-1989
		CA 1315453 A	30-03-1993
		DE 3888048 D	07-04-1994
		DE 3888048 T	28-07-1994
		EP 0305032 A	01-03-1989
		JP 1043564 A	15-02-1989
		JP 1911880 C	09-03-1995
		JP 6033348 B	02-05-1994
EP 0462032 A	18-12-1991	FR 2663340 A	20-12-1991
		AP 221 A	21-10-1992
		AT 133188 T	15-02-1996
		AU 7625691 A	19-12-1991
		CA 2044199 A	14-12-1991
		DE 69116443 D	29-02-1996
		DE 69116443 T	22-08-1996
		DK 462032 T	12-02-1996
		ES 2082169 T	16-03-1996
		GR 3019368 T	30-06-1996
		JP 4226157 A	14-08-1992
		JP 7037062 B	26-04-1995
		US 5531923 A	02-07-1996
US 4585830 A	29-04-1986	JP 7094607 B	11-10-1995
		JP 61266463 A	26-11-1986
EP 0669376 A	30-08-1995	JP 7238228 A	12-09-1995
		US 5504147 A	02-04-1996
FR 2320324 A	04-03-1977	DE 2535334 A	17-02-1977
		BE 844941 A	07-02-1977
		GB 1526109 A	27-09-1978
		JP 52021058 A	17-02-1977
		US 4101499 A	18-07-1978